

金属間結合をもつアセタト架橋白金四核および複核錯体の合成と反応性

著者	山口 正
号	1166
発行年	1990
URL	http://hdl.handle.net/10097/25090

氏名・(本籍)	やまぐち 山 口 正
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1166 号
学位授与年月日	平成 2 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻
学位論文題目	金属間結合をもつアセタト架橋白金四核および複核錯体の合成と反応性
論文審査委員	(主査) 教 授 伊 藤 翼 教 授 荻 野 博 教 授 鈴 木 信 男 教 授 安 積 徹 助 教 授 佐々木 陽一

論 文 目 次

第 1 章 序 論

第 2 章 オクタアセタト四白金(II)の誘導体の合成, 構造, および性質

第 3 章 オクタアセタト四白金(II)の反応性

第 4 章 オクタアセタト四白金(II)の分子軌道

第 5 章 酢酸イオン架橋白金(III)複核錯体の合成と性質

第 6 章 結 語

論文内容要旨

第1章 序 論

金属-金属間に結合をもつ多核錯体はクラスター錯体とも呼ばれ、単核錯体とは異なった興味深い性質を示すため、近年盛んに研究されている。しかし、その研究の多くはカルボニルクラスターについてのものであり、 H_2O , RCOO^- , O^{2-} 等の hard な配位子を含む錯体についての研究はあまり多くない。一方、カルボン酸イオン (RCOO^-) は最も簡単な架橋配位子の1つであり、多核錯体の化学では基本的、かつ重要な配位子である。このような観点から、本研究では、金属-金属間に結合をもつカルボン酸イオン架橋の多核錯体を対象とすることにした。また、対象とする金属イオンとしてはこの型の錯体があり研究されていない白金イオンを選んだ。

白金間に結合をもつカルボン酸イオン架橋の白金錯体にはII価の四核錯体とIII価の複核錯体が知られている。II価の錯体には、唯一オクタアセタト四白金(II), $\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8$, (図1)が知られている。この錯体は4個の白金イオンが正方形に位置し、それらを8個の酢酸イオンで架橋した構造をもつ、白金間の距離は 2.50Å であり、白金間に単結合が考えられている。架橋の酢酸イオンには、白金4個の作る平面内にあるもの(以下面内とよぶ)と、その平面に垂直なもの(以下面外とよぶ)の2種類がある。この錯体は結晶構造が報告されているだけで、諸性質などはまったく報告されていない。しかし、この錯体は、白金II価の錯体として白金-白金間に結合をもつ唯一のものであること、各白金イオンが通常の白金II価の錯体ではみられない6配位八面体型の配位構造をとっていること、他の金属イオンのカルボン酸イオン架橋錯体にはみられない構造をもつことなどから、興味深くまた重要であると考えられるので、本研究の対象としてとりあげた。

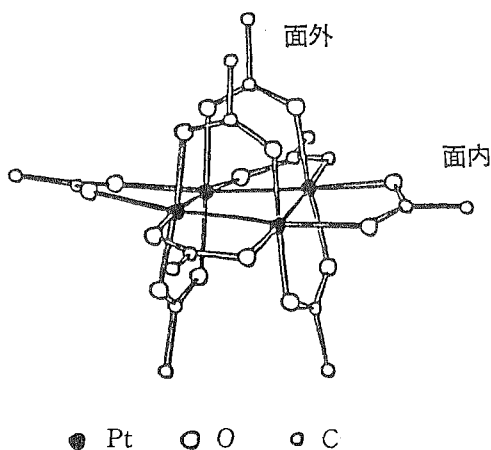


図1 $\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8$ の構造

III価の錯体には、白金間に単結合をもち、その間をカルボン酸イオン2個が架橋した複核錯体が知られている。しかし、他の金属イオンで最も一般的、かつ基本的な、カルボン酸イオンが4個で架橋した酢酸銅型の複核錯体は、いまだに知られていない。白金III価と等電子構造をとるロジウムII価で酢酸銅型の酢酸イオン架橋の複核錯体が知られていることや、白金(III)複核錯体で硫酸イオンやリン酸水素イオンについて酢酸銅型のものが知られていることなどから、酢酸イオン架橋の酢酸銅型白金(III)複核錯体が存在することが期待される。そこで本研究ではこの錯体の合成も試みた。

第2章 オクタアセタト四白金(II)の誘導体の合成、構造および性質

オクタアセタト四白金(II)の酢酸イオンを他の配位子、カルボン酸イオン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$, $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$, CF_3COO^- , CCl_3COO^- , CBr_3COO^-), アセトアミダトイオン, アセチルアセトナトイオンで置換した錯体を合成した。トリクロロ酢酸イオン, アセトアミダトイオン, アセチルアセトナトイオンの置換体について X 線結晶解析を行い構造を決定したところ, いずれの錯体でも面内の酢酸イオンのみが置換され, 面外の酢酸イオンはまったく置換されていないことがわかった。また, アセチルアセトナト錯体は, 架橋のアセチルアセトナトイオンが通常の酸素配位ではなく, γ 位の炭素と酸素で架橋した特異な構造をもっていることがわかった。

白金-白金間距離は, トリクロロ酢酸イオン, アセトアミダトイオン置換体で約 2.50 \AA であり, オクタアセタト四白金(II)とほとんど変わらないが, アセチルアセトナトイオンが配位した錯体では, 2.59 \AA であり 0.1 \AA ほど長くなっている。これは, アセチルアセトナト錯体では炭素原子が配位していることから, その強い trans 影響によるものと考えられる。

オクタアセタト四白金(II)において, 面外と面内の白金-酸素距離が異なり, 面内の方が多少長いことが知られていたが, トリクロロ酢酸イオン, アセトアミダトイオン置換体でも同様な傾向がみられ, 白金(II)四核錯体に特徴的な傾向であることがわかった。

^1H -NMR では, 面内配位子の pK_a が小さいほど面外の酢酸イオンのメチルピークが低磁場側にみられた。これは配位子の電子供与性が白金イオンを介して面外の酢酸イオンのメチル基の電子密度に影響を及ぼしているためと考えられる。 ^{195}Pt -NMR では, 金属間結合の効果がどのように現れるかに興味をもたれた。白金核の化学シフトは, 配位子あるいは配位原子の種類によって大きく影響を受け, これに比べると金属結合の効果は小さいことがわかった。

第3章 オクタアセタト四白金(II)の反応性

オクタアセタト四白金(II)と酢酸- d_4 との反応を重クロロホルム中で ^1H -NMR により追跡した。面内の酢酸イオンは -40°C でも最初の測定ですでに交換が完結しているのに対して, 面外の酢酸イオンは室温で1ヶ月放置しても変化しなかった。すなわち, 2種類の配位酢酸イオンは, その反応性が著しく異なり, その交換反応は面内の方が5-6桁以上速いことがわかった。面内の交換反応速度を ^1H -NMR の飽和移動法により求め, 速度論的研究を行った。その結果, 面内の酢酸イオンの交換速度は, 他の白金II価錯体と比べても非常に大きいことがわかった。これは白金-白金間結合の trans 効果によるものと推定される。また, 活性化パラメータから, この交換反応の機構が解離的であることがわかり, 白金-白金間結合によって, 面内の白金-酸素結合が弱められていることが裏付けられた。誘導体として面内の酢酸イオンだけが置換されたもののみが得られたことは, このような面内と面外の酢酸イオンの反応性の違いによるものと考えられる。

また、オクタアセタト四白金(II)はアセトニトリルの加水分解反応を触媒することがわかった。その時、副生成物として、アセトアミダトイオンが面内に置換した錯体を得られ、この反応においても、明らかに、面内の高い反応性が関与していることがわかった。

第4章 オクタアセタト四白金(II)の分子軌道

オクタアセタト四白金(II)のモデル錯体として、酢酸イオンをギ酸イオンに置き換えた錯体について拡張ヒュッケル分子軌道計算を行った。計算の結果、HOMO-LUMO のギャップが1.44eV とかなり大きく錯体の安定性を示している。

白金(II)四核錯体の電子構造を考えると、錯体を1/4に分割したフラグメントを考え、それが4個集まって錯体が構成されていると考えるとわかりやすい。そうすると、1個のフラグメントから2個の $d\sigma(d_z^2, d_{x^2-y^2})$ 軌道と2個の電子が供給され、それが4個集まって四核錯体を構成していると考えられる。これらの 2×4 個の軌道から4個の結合性軌道と4個の反結合性軌道が形成され、8個の電子はすべて結合性軌道に入る。これは、錯体全体では金属-金属間結合が4個存在することに相当し、各白金-白金間に単結合が生成していることを示している。

さらに、reduced overlap population の比較、モデル錯体から面内または面外の配位子を取り除いたイオンについてのエネルギー計算から、面外と比較して面内の方が白金-酸素結合が弱く、反応性も高いことがわかった。このような違いが生ずる原因は、金属-配位子相互作用の面からみた場合、反結合性である $d\sigma$ 軌道が、金属-金属結合を安定化するように分子軌道を形成するため、その電子分布が白金平面方向に広がった形となり、面内の白金-配位子結合をより弱めていると理解される。

第5章 酢酸架橋白金(III)複核錯体の合成と性質

酢酸イオン架橋を持つ、新しい酢酸銅型の白金III価複核錯体、 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-CH}_2\text{COO-O,C})_2-(\mu\text{-CH}_3\text{COO-O,O'})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ を合成した。 Cs^+ 塩のX線結晶解析を行った結果、基本的には塩化物イオンがaxial位に配位した酢酸銅型の複核錯体であったが、4個の配位子のうちシス配置にある2個が酢酸イオンからさらにメチル基のプロトンが失われた“酢酸ジアニオン”であり、そのメチレンの炭素原子とカルボニルの酸素原子で架橋していることがわかった。白金-白金間距離は2.451 Åと短く、他の複核錯体の場合と同様に金属間に単結合があるものと考えられる。またこの結合距離は、いままで知られている白金(III)複核錯体で最も短いものである。

第6章 結語

本研究の結果を総括し、今後の研究の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

二価白金の酢酸塩は、4量体、 $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$ として存在し、その分子構造は、4個のPt(II)イオンが正方形型に配置したクラスター骨格を含んでいることが知られている。この $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$ は、Pt(II)の化合物としては、これまで知られている唯一の白金間結合を含む化合物であり、又、各白金イオンのまわりが、通常単核錯体をとる平面型ではなく、正八面体型の構造であるという点においても、極めて珍しい化合物である。著者は本研究において、この化合物が極めて顕著な位置選択的反応性を示すことをはじめて見出した。即ち白金四核クラスターの面内の配位座が置換活性であるのに対し、これに垂直な配位座は、置換不活性であることを明らかにした。この知見は、極めて重要で価値あるものであり、このPt(II)四核クラスターの位置選択的反応性に関する化学が本研究の主たる内容であり、研究目的となっている。著者は、この事実に基づき、 $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$ の白金四核クラスター面内の配位子を他のカルボン酸やアセチルアセトナトイオンで置き換えた9種の新化合物を合成した。単結晶X線解析、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{195}Pt 核NMR、UV-Vis、IRなど各種分光学的手法を駆使して、Pt(II)四核クラスター錯体に特有な分子構造の特徴や化学的性質を明らかにした。

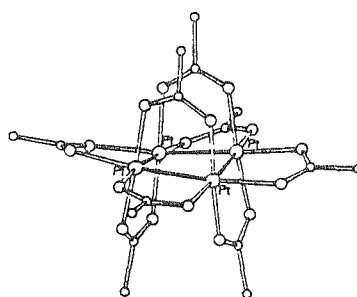


図1 $\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8$ の構造

また、著者は、白金四核クラスターの面内配位座の高い反応性について、 $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8]$ の配位子交換反応を ^1H NMR飽和移動法で追跡することにより、速度定数として定量的に表すことに成功した。その速度定数は、他の白金(II)単核錯体と比べて異常に大きく、白金-白金間結合のtrans効果によるものであること、又、この反応が解離的機構で進むことを明らかにした。

著者は、更に、拡張ヒュッケル分子軌道計算に基づき、この白金四核クラスター錯体の電子構造について理論的研究を行なった。その結果、クラスター中に4個の金属間単結合が存在すること、又、この錯体が、位置選択的反応性を示すことを電子構造に基づいて明瞭に示すことができた。

この他、白金間結合を有する新しい酢酸銅型の白金III価複核錯体、 $[\text{Pt}_2(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ の合成にも成功し、その分子構造、化学的性質を明らかにした。

本論文は、著者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、山口正提出の学位論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。